

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-163609

(43)公開日 平成5年(1993)6月29日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/14	C	7199-3B		
11/06				
D 0 2 J 1/22	H			
D 0 6 M 13/123				
			D 0 6 M 13/ 12	
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平3-354736	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成3年(1991)12月18日	(72)発明者	溝辺 昭雄 岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
		(72)発明者	西山 正一 岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
		(72)発明者	原田 康弘 岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

(54)【発明の名称】 ポリビニルアルコール系合成繊維の製造方法

(57)【要約】

【目的】 主にオートクレーブ養生を行うFRC用繊維として優れた性能を有するPVA系合成繊維を得るための極めて効果的な製造方法を提供する。

【構成】 ポリビニルアルコール系紡糸原液を湿式あるいは乾湿式紡糸し延伸して高強度繊維を製造する方法において、乾熱延伸を行うまでのいずれかの工程で、ジアルデヒド又はそのアセタール化物を、その量が、乾燥延伸後あるいはさらに熱処理後での繊維に対して0.3～1.0重量%存在するように付与しておき、乾燥後、繊維強度が1.0g/d以上となる高倍率の乾熱延伸を行い、あるいはさらに熱処理を行い、その後該延伸あるいは熱処理後の繊維に酸処理を行って繊維中に架橋を生じさせることを特徴とするポリビニルアルコール系合成繊維の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアルコール系紡糸原液を湿式あるいは乾湿式紡糸し延伸して高強度繊維を製造する方法において、乾熱延伸を行うまでのいずれかの工程で、ジアルデヒド又はアセタール化物を、その量が、乾燥延伸後あるいはさらに熱処理後での繊維に対して0.3～10重量%存在するように付与しておき、乾燥後、繊維強度が10g/d以上となる高倍率の乾熱延伸を行い、あるいはさらに熱処理を行い、その後該延伸あるいは熱処理後の繊維に酸処理を行って繊維中に架橋を生じさせることを特徴とするポリビニルアルコール系合成繊維の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱水性が要求される産業資材、とりわけオートクレープ養生を行うセメント製品の補強（以下FRCと略記）用繊維として有用なポリビニルアルコール（以下PVAと略記）系合成繊維及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、石綿による健康障害が明らかにされ、その使用規制が進んでいる。PVA系合成繊維は汎用繊維の中で最も高強度、高弾性であり、かつセメントとの接着性及び耐アルカリ性が良好であるためFRC分野での石綿代替素材として急速にその需要が伸びている。しかしながら、PVA系合成繊維は、元来、耐湿熱性に乏しく湿熱条件下では溶解してしまうため、オートクレープ養生は不可能であり専ら室温養生に用いられてきた。現在、オートクレープ養生における石綿代替素材として炭素繊維が一部用いられているが、セメントマトリックスとの接着性が悪く補強効果に乏しいことに加え、石綿やPVA系合成繊維にくらべ非常に高価である。

【0003】一方、PVA系合成繊維の耐湿熱性を改良しようとする試みがなされている。例えば、特開平2-133605号には、アクリル酸系重合体をブレンドするか、もしくは、繊維表面に有機系過酸化物や、イソシアネート系化合物、ブロックダイソシアネート系化合物、ウレタン系化合物、エポキシ系化合物などで架橋せしめる方法が開示されている。しかしアクリル酸系重合体をブレンドしても、PVAの溶剤抽出過程で、アクリル酸系重合体が溶出してしまいその効力を失う事になる。たとえ、溶出残分が架橋したとしても、その架橋は、エステル結合であるためセメントのアルカリで容易に加水分解してしまい、到底オートクレープ養生に耐え得るものではない。また繊維表面のみを架橋してもオートクレープ養生中に、繊維の中心部から膨潤、溶解が起ってしまう。

【0004】この表面架橋処理の考え方は、架橋構造が繊維の内部にまで及ぶと高倍率の延伸を行うことが困難

となり、結果として高強度の繊維とすることができなくなるので、高倍率の延伸と耐湿熱性の向上との兼ね合いで架橋構造を繊維表面にとどめるといものである。しかしこの処理で得られるPVA繊維においては、形成される架橋構造が主に繊維表面に偏在するものであるため、上記のように、該繊維が熱水と接触した場合、その中央部より膨潤ないし溶解し耐湿熱性は不十分となる。

【0005】特にこの現象は、該繊維をFRCに用いる時に顕著である。即ち、FRC用繊維は一般にカットファイバーとしてセメント中へ混入され、そのカット面は直接セメント成分とアルカリを含む蒸気に晒されることとなり、架橋構造が形成されていない断面中央部より膨潤ないし溶解が起こることになるのである。従って、繊維の表面部分のみを架橋させてもFRC用繊維としての耐湿熱性は向上しないのである。事実、この種の架橋繊維は140℃のオートクレープ養生でその補強効果が消失することを確かめた。

【0006】また、特開平2-249705号には、空気入りタイヤの補強用コードとして用いるPVA系繊維に、耐疲労性を向上させる目的でこれに架橋処理を施すことが開示されている。そしてその手段として架橋剤をPVA系繊維のコードに後処理し、繊維の表面に架橋構造を形成させる場合の他に、架橋剤を紡糸原液もしくは凝固浴に加えておき、これを繊維の内部にまでも浸透させ架橋させる考えも開示されている。しかし、架橋剤を紡糸原液もしくは凝固浴に加えておく処理では、前者の場合は架橋剤が凝固浴中に溶出し、後者の場合、凝固浴は専ら紡糸原液から脱溶剤し繊維の中央へは拡散しないために繊維中央部にまで架橋構造を形成させるに至らず、共に本発明の目的とする耐湿熱性の向上効果はない。

【0007】また、特開昭63-120107号には、15倍以上に延伸したPVA系合成繊維にホルマル化度が5～15モル%となるようにホルマル化する方法が示されている。しかし、この程度のホルマル化度では、非晶領域の極一部が疎水化されているにすぎず、オートクレープ養生に耐えられるものではない。後に詳述するが、かかる繊維の、本発明で規定するゲル弾性率は、せいぜい $1 \sim 2 \times 10^{-3} \text{g/cm} \cdot \text{d}$ にすぎず、本発明で得られる繊維とは明らかに区別されるし、またこの方法はジアルデヒド処理に関する本発明の方法を開示するものではない。

【0008】オートクレープ養生を行う目的は、セメント製品の寸法安定化である。本発明者らは、種々条件検討し、140℃以上で養生すれば、大幅に寸法安定性が向上することをつきとめている。しかしこれはビーカースケールの小さな試験片での結果であって、実際に工業的に生産されるスケールの製品、特に長尺物においてはこの程度の養生条件では、その効果が不十分であることがわかった。そして、より実用的な養生温度は少なくと

も160℃であることを知った。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、PVA系合成繊維の耐湿熱性が、従来の技術では実現不可能であった160℃のオートクレープ養生に耐えられる高度に耐湿熱性が向上したPVA系合成繊維を得るための製造方法を提供せんとするものである。

【0010】かかる課題に対して、本発明者らは鋭意検討した結果、架橋の程度を表すゲル弾性率が耐オートクレープ性と極めて密接に相関していることを見出した。即ち本発明者らは、ゲル弾性率の異なる種々の繊維について検討し、オートクレープ養生をおこなった後の繊維の損傷が、ゲル弾性率の大きい物程小さく、160℃のオートクレープ養生を可能とするには、その数値として10.0×10<sup>-3</sup>g/cm・d以上必要であり、かつ溶出率が40%以下であれば十分な耐湿熱性を有していることを見出した。

【0011】ここでゲル弾性率とは、その架橋度合いを、数値化したものであって、その値が大きい程、より多くの架橋が導入されていることになる。ゲル弾性率の測定法については後述するが、おおよそ次のようである。塩化亜鉛水溶液は強力なPVAの溶剤であるため、簡単にPVA系合成繊維を溶かすことができる。ところが、PVA分子間が架橋されていると、塩化亜鉛水溶液でPVAの結晶は溶かされるけれども、架橋のネットワークがあるため繊維全体としては溶解することなく、収縮しながらゲル状になる。このゲルの、引っ張り応力にたいする伸長挙動は、フックの法則に従い、上記ゲル弾性率は、言わば、そのバネ定数に相当するものである。

【0012】また溶出率とは、これも後に詳述するが、繊維を6mmにカットし160℃の人工セメント液に浸漬したときの繊維の重量減少率であり、その数値としては40%以下でなければ160℃以上のオートクレープ養生では補強効果が得られない。つまり、繊維中心部にまで架橋が均一に導入されてはじめて40%以下になるのである。前述のゲル弾性率は、架橋の度合いを指し示すものであるが、繊維中に架橋の均一性を必ずしも反映するものではない。従ってゲル弾性率は160℃のオートクレープ養生に耐えるためのいわば必要条件であるのに対し、溶出率は十分条件であり、両者を同時に満足することが必要である。

【0013】ところで、従来公知の架橋処理では、上記のごときゲル弾性率を達成するには、薬剤濃度や延伸、熱処理温度を極端に高める必要がある。しかしこれは同時に大幅に繊維の強度を低下させ、FRC用繊維として必要な10g/dという強度を保持することを困難とする。即ち、FRCの特性向上に寄与しないことになるのである。

【0014】従って本発明の解決すべき課題は、上記の如きゲル弾性率、溶出率を満足し、かつ繊維強度が10

g/d以上といったPVA系繊維を合理的に製造する方法に関する。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ゲル弾性率は、PVA分子間の架橋度合いを示すものであるとの考えから分子間架橋を生じやすいジアルデヒド又はそのアセタール化物に着目し、検討した結果、本発明に至った。すなわち本発明は、PVA系合成繊維の製造プロセスにおいて乾熱延伸までのいずれかの工程で、ジアルデヒド又はそのアセタール化物を、乾熱延伸又は熱処理後での繊維に対して0.3～10重量%存在するように付与しておき、乾燥後、該ジアルデヒドの未架橋状態で高倍率延伸を行い、その乾熱延伸後の繊維または引き続き熱処理した後の繊維に酸処理を行って繊維中に架橋を生じさせることを特徴とする方法である。

【0016】従来より、PVAのアセタール化に最もよく用いられているホルムアルデヒドは、分子間架橋を生じにくく、ゲル弾性率を10.0×10<sup>-3</sup>g/cm・d以上に高めるにはホルムアルデヒドの濃度を極めて高める必要があり、環境的にも、コスト的にも生産性が乏しい。これに対してジアルデヒド化合物を用いればホルムアルデヒドに比し低濃度にして容易に分子間架橋を導入しうるのである。

【0017】しかし過去におけるジアルデヒド化合物によるPVA系合成繊維の架橋の検討は、特公昭29-6145号公報や特公昭32-5819号公報などに示される如く、ジアルデヒド化合物と反応触媒である酸の混合浴で後処理するものであるため、かかる技術を本発明の対象とするような高強度を有する繊維を得る目的に応用することは困難である。即ち、過去に行われていたような、衣料用の強度の低いPVA系合成繊維には、繊維構造がルーズで、結晶化度が低いため、容易にジアルデヒド化合物が繊維中心部に浸透するが、本発明で求める高延伸された10g/d以上の強度を有する繊維に対して処理したのでは、繊維の分子が高度に配向結晶化しているために、殆ど繊維中心部にジアルデヒドが浸透しにくい、したがって表面部分にしか架橋が形成されず、ゲル弾性率は満足できたとしても、溶出率が大きく、結局目的とする繊維は得られないこととなるのである。

【0018】PVA系合成繊維の製造プロセスにおいて乾熱延伸までのいずれかの工程でジアルデヒド又はそのアセタール化物を付与することにより、これを繊維の中心部にまで確実に浸透させることが本発明の方法の1つの特徴である。PVA分子の配向、結晶化が進むのは、主に、乾熱延伸の工程であり、それ以前であれば比較的容易に浸透しうる。更に、乾熱延伸後、または、引き続き熱処理した後で、酸処理することももう1つの特徴である。つまり、乾熱延伸前でジアルデヒド又はそのアセタール化物と、反応触媒であるところの酸とを併用して繊維に付与したのでは、延伸に先だって、架橋が生成

し、全く延伸が不能となるが、本方法では、前段ではジアルデヒド化合物は、反応触媒である酸を加えないで繊維中へ浸透させるだけの処理であるので、ジアルデヒド化合物が未架橋状態であることにより、高倍率延伸が可能となり、したがって高強力繊維の製造が可能となり、この高強力繊維をつくった後で、該繊維に、後段の酸処理を行うことによって、繊維全体にわたっての架橋を生じさせることが可能となるのである。

【0019】したがって本発明の方法は、乾燥延伸前にジアルデヒド又はそのアセタール化物を繊維に付与し、中心部まで確実に浸透させ、架橋剤を含有するがいまだ架橋の実質的に生成していない状態で、十分に乾熱延伸し、繊維を構成する分子の配向、結晶化を進め、強度や弾性率等の機械的性質を高めた上で酸処理して、架橋反応を起こさしめ、耐湿熱性を向上させるというものである。そしてまた一般に、ジアルデヒド又はそのアセタール化物は酸と共存すると直ちに重合、着色し、架橋剤として失活することが大きな問題となっているが、架橋剤とその触媒との両者を分離する本発明の方法においては、かかる問題はなく、この点についても本発明は高強力繊維の製造工程を活かした極めて好ましい実施方法といえる。

【0020】PVA系合成繊維の紡糸方式としては、必要強度を確保しうるものならば、特に限定するものではなく、公知の湿式紡糸や乾湿式紡糸（含むゲル紡糸）が採用できる。例えば、（1）PVA水溶液に、硼酸やその塩を加えたものを紡糸原液とし、比較的高温のアルカリ性凝固浴へ紡糸する方法や、（2）PVAをジメチルスルホキシドや、グリセリンなどの有機溶剤に溶解したものを紡糸原液とし、メタノール凝固浴へ紡糸する方法など公知のものを採用し得る。また、（3）紡糸原液に一種または二種以上の界面活性剤をPVAに対して1～20重量%添加することは、架橋性薬剤やアルデヒド類の浸透が促進され、かつ、延伸性も高まるため好ましい。

【0021】用いるPVAの重合度は、特に限定するものではないが、補強用繊維であるからには無論強度は高いほど好ましく、また、ゲル弾性率も幾分重合度の影響を受けるため1500以上、好ましくは2000以上、更に好ましくは3000以上である。ケン化度は、98モル%、好ましくは99.5モル%以上であり、高いものほど有利である。

【0022】PVAの溶媒として水を用いる前述の（1）の方法の場合、紡糸後の糸篠に常法に従って延伸、中和、湿熱延伸、水洗、乾燥、乾熱延伸を行い、さらに必要に応じて熱処理を行って強度の優れたPVA系繊維を得ることができる。またPVAの溶媒として有機溶媒を用いる前述の（2）の方法の場合、ノズルから吐出された紡糸原液は、常法に従って凝固浴あるいは冷却ゲル化浴で凝固あるいはゲル化させ、その後湿延伸、原

液溶媒の抽出、前記抽出工程で用いた第2溶媒の乾燥、乾熱延伸を行い、さらに必要に応じて熱処理を行って強度の優れたPVA系繊維を得ることができる。さらにまた、原液に界面活性剤を添加する（3）の方法の場合、（1）と同様のプロセスによって強度の優れたPVA系繊維を得ることができる。以上いずれの製造方法においても、本発明で規定する強度、ゲル弾性率、並びに溶出率を同時に満足する繊維の製造方法として、紡糸後の糸篠に乾熱延伸以前のいずれかの工程でジアルデヒド又はそのアセタール化物を付与し、乾燥後、乾熱延伸あるいは、該乾熱延伸と熱処理とを行い、しかる後酸処理を行うものである。

【0023】本発明で用いることのできるジアルデヒド化合物としては、グリオキサール、マロンジアルデヒド、スクシナルデヒド、グルタルアルデヒド、ヘキサノール、6ジアルなどの直鎖の化合物、あるいはオルソフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、フェニルマロンジアルデヒドなどの芳香族化合物があり、その1種または2種以上を混合してもよい。またこれらの内マロンジアルデヒドのように、酸と共存しない場合であっても、反応性が高く重合してしまう化合物については、これをアルコールでアセタール化し、アセタール化物として用いることができる。その典型は、マロンジアルデヒドをメタノールでアセタール化したテトラメトキシプロパンであって、酸が共存しなければ安定であるが、酸によってジアルデヒドに戻りPVAと反応しうるものとなる。

【0024】本発明の方法では、ジアルデヒド又はそのアセタール化物を含んだ状態で繊維は乾燥、延伸されることになるため、それら化合物はできるだけ高い沸点を有することが好ましい。グリオキサールの沸点は60℃程度と低く、乾燥、延伸中に蒸発しやすく、例えば1%付与しても、延伸後では0.4%程度しか残らず、ロスになってしまう。かかる場合にもメタノールやエタノールでアセタール化し、分子量を大きくし、沸点を高めておけばロスを軽減できる。

【0025】好ましい化合物は、PVAとの反応性が高いこと、繊維に浸透しやすいこと、即ち、分子があまり大きくないこと、これとは逆に、沸点の高い大きな分子であること、などの相反する要件を具備したものでテトラメトキシプロパン、スクシナルデヒド、グルタルアルデヒドが好ましい。

【0026】これらの化合物の繊維への付与方法は、均一に付与しうるならば特に限定はないが、例えば、水溶液とし、乾燥前の繊維をこれに浸漬し適度に搾液する方法は好ましい実施態様といえる。

【0027】本発明の目的とする繊維を得るには、乾熱延伸あるいは熱処理後での繊維に対してジアルデヒド又はそのアセタール化物が0.3重量%以上存在することが必要である。従って、濃度等の付与量を規定する条件

10

20

30

40

50

は、後続する乾熱延伸、熱処理の条件との兼ね合いで適宜調整すればよい。乾熱延伸、熱処理後でのこれらの付与量が0.3重量%より低くては、目標とするゲル弾性率及び溶出率を得ることができない。又、逆に、10重量%を越える場合は、強度低下が大きく好ましくない。より好ましくは、0.5~8重量%、更に好ましくは、1~5重量%である。

【0028】その後常法に従って乾燥、乾熱延伸、必要に応じて熱処理を行えばよいが、強度面からできるだけ延伸率を大きくすることが必要で、好ましくは15倍、10更に好ましくは17倍以上である。

【0029】ひき続いて酸処理を行う。酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の無機酸、あるいはカルボン酸、スルホン酸等の有機酸を用いることができるが、硫酸が最も一般的に用いられる。酸処理条件としては、濃度0.05規定以上、好ましくは0.1規定以上必要である。温度は60~100℃、好ましくは70~95℃である。又芒硝は繊維の過度の膨潤を押さえるため適宜\*

$$\text{ゲル弾性率} = 2.9 / (B - A) \cdot D$$

で表す。ただし、Dは塩化亜鉛水溶液に浸漬前の、試料のデニール。

【0033】(3) 溶出率；繊維を6mmにカットし、その約0.5gを秤量(Agとする)し、100ccの人工セメント液と共に肉厚4.5mmのステンレス製オートクレーブにいれ、160℃のオイルバスに2時間浸漬する。その後オイルバスから引上げ冷却し、繊維を取り出し絶乾したのち秤量(Bgとする)する。

溶出率 =  $(A - B) / A \times 100$  (%) で表す。

なお、人工セメント液とは、水酸化カリウム3.5g/1、水酸化ナトリウム0.9g/1、水酸化カルシウム0.4g/1の組成として定義される。

【0034】(4) スレートの曲げ強度；PVA系合成繊維を6mmの長さに切断しハチェックマシンで該繊維2部、パルプ4部、ボルトランドセメント94部の配合で湿式抄造し、50℃で12時間一次養生したのち160℃で10時間オートクレーブ養生を実施しスレート板を得、JIS K6911に準拠して、曲げ強度を測定した。曲げ強度は240kg/cm<sup>2</sup>以上で補強効果ありと判定する。

【0035】(5) 繊維中のジアルデヒド又はそのアセ※40

\* 加えればよい。

【0030】

【実施例】以下、実施例を以て本発明を説明する。尚、例中、強度、ゲル弾性率、溶出率、スレートの曲げ強度、及び繊維中のジアルデヒド又はそのアセタール化物は以下の方法で測定するものとする。

【0031】(1) 強度；マルチフィラメントヤーン80T/m燃糸品を試料とし、JISL-1017に準拠し、インストロン引っ張り試験機にて測定。

【0032】(2) ゲル弾性率；1000~2000デニールのマルチフィラメントヤーンを20cmの長さになるように上端を固定して吊り下げ下端に1グラムの荷重をかける。これを50℃50重量%の塩化亜鉛水溶液に浸漬すると、繊維が収縮する。その収縮が完全に止まったときの試料長を測定し、これをAcmとする。次に、荷重を1グラムから30グラムにかけかえて、同様に塩化亜鉛水溶液中で試料長を測定し、これをBcmとする。

$$g / cm \cdot d$$

20※ タール化物；酸処理前の繊維を1mmの長さに切断し105℃で4時間乾燥後秤量(Ag)する。これをソックスレーでメタノールにより抽出し、抽出分からメタノールを完全に蒸発させて秤量(Bg)する。繊維中のジアルデヒド又はそのアセタール化物はB/A×100(重量%)として表される。

【0036】実施例1~3、比較例1、2：重合度3000の完全ケン化PVAを11%の濃度で水に溶解し、硼酸をPVAに対して2重量%添加し、更に、ノニルフェノールエーテルエチレンオキサイド40モル付加物をPVAに対し3重量%添加して、紡糸原液を調製した。該紡糸原液を水酸化ナトリウム25g/1、芒硝320g/1の65℃の凝固浴へ湿式紡糸し、常法に従ってローラー延伸、中和、湿熱延伸、水洗後、それぞれ濃度の異なるテトラメトキシプロパン水溶液に浸漬し、ひき続いて乾燥し、その後235℃で全延伸倍率が25倍となるよう乾熱延伸した。かくして得られた繊維をそれぞれ85℃1規定の硫酸浴で酸処理した。得られた繊維の物性等を表1に示す。

【0037】

【表1】

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2
TMP濃度 (g/l)	1	5	32	80	130
繊維中・TMP (重量%)	0.1	0.4	2.8	7.3	11.8
強度 (g/d)	18.1	17.5	16.3	13.5	9.1
E ( $\times 10^3$ g/cm $\cdot$ d)	4.2	10.1	15.8	18.7	20.5
溶出率(%)	57	39	32	26	18
DBS (Kg/cm)	180	290	330	280	200

TMP：テトラメトキシプロパン

E：ゲル弾性率

DBS：スレート板の曲げ強度

【0038】上記の例は、本方法がその全延伸倍率が高く実施でき高強力繊維が得られると共に、表1に示されるようにTMPを本方法で規定する範囲内で繊維へ付与して処理することによって、強度、ゲル弾性率並びに溶出率で目的とする繊維が得られ、その繊維を用いた160℃オートクレーブ養生での場合のスレート板の曲げ強度も優れていることが示される。

【0039】比較例3： 実施例2においてテトラメトキシプロパンを付与する際、同時に1規定の硫酸を付与したところ、乾燥中に架橋が生成し、全く乾熱延伸をすることができなかった。

【0040】実施例4： 重合度2400の完全ケン化PVを14%の濃度でジメチルスルホキシドに溶解し、メタノール凝固浴中へ乾湿式紡糸した。その後常法に従って溶剤の抽出、湿延伸、乾燥後、濃度15g/lで40℃のグルタルアルデヒド水溶液に浸漬し、乾燥し、その後230℃で全延伸倍率が20倍となるよう乾熱延伸した。該繊維はグルタルアルデヒドを1.5重量%含有していた。該繊維を、ひき続いて2規定80℃の硫酸で処理した。かくして得た繊維は強度14.8g/d、ゲル弾性率14.3 $\times 10^3$ g/cm $\cdot$ d、溶出率34\*

%で、スレート板の曲げ強度は310kg/cm $\uparrow$ 2と優れたものであった。

【0041】比較例4： 実施例4においてグルタルアルデヒドに浸漬することなく乾燥延伸した繊維に対し、グルタルアルデヒド/硫酸=15/98g/l（硫酸2規定）の80℃の浴で処理した。かくして得られた繊維は、強度13.1g/d、ゲル弾性率16.3 $\times 10^3$ g/cm $\cdot$ dであったが、溶出率に36~63%と大きな斑があり、繊維の中心部にグルタルアルデヒドが十分浸透しない場合があることを示している。また、処理浴はわずか30分足らずで、グルタルアルデヒド同士が重合し、激しく着色した。

【0042】

【発明の効果】本発明の方法で得られる繊維は、オートクレーブ養生を行うFRC用繊維として好適であるばかりか、その優れた強度、耐水性を生かして、従来耐水性が不足するために不可能であった蒸気加硫が可能となり、ホースをはじめとするゴム資材分野への展開が容易になるほか、ロープ、FRP、水産資材などの一般産業資材として有用である。また、本発明の製造方法は、かかる優れた繊維を得るに極めて効果的である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

D O 6 M 13/137

15/39

// D O 6 M 101:24

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

**PAT-NO:** JP405163609A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 05163609 A  
**TITLE:** PRODUCTION OF POLYVINYL  
ALCOHOL SYNTHETIC FIBER  
**PUBN-DATE:** June 29, 1993

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
MIZOBE, AKIO	
NISHIYAMA, SHOICHI	
HARADA, YASUHIRO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
KURARAY CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP03354736  
**APPL-DATE:** December 18, 1991

**INT-CL (IPC):** D01F006/14 , D01F011/06 ,  
D02J001/22 , D06M013/123 ,  
D06M013/137 , D06M015/39

**US-CL-CURRENT:** 264/185 , 264/205

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To obtain the subject fiber excellent in the strength and water resistance and useful as a fiber for reinforcing cement products cured in



autoclave by adding a prescribed amount of a dialdehyde to the fiber in a process up to a dry thermal drawing process, and further subjecting the treated fiber to the dry thermal drawing process, an acid treatment and a crosslinking reaction.

CONSTITUTION: When a PVA spinning raw solution is subjected to a wet spinning process or to dry-wet spinning process and further to a drawing process to produce a highly strong fiber, a dialdehyde or acetal compound is added to the fiber in either of the processes up to a dry-thermal drawing process so that the dialdehyde or acetal compound is added in an amount of 0.3-10wt. % based on the fiber after the dry thermal drawing process or further after heat treatment. After dried, the fiber is subjected to the dry thermal drawing process of a high drawing ratio so as to give a fiber strength of  $\geq 10\text{g/d}$ , or further to the heat treatment. Subsequently, the drawn or further thermally treated fiber is treated with an acid to provide the objective fiber crosslinked therein.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio